

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-219701

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

H01M 4/52

H01M 10/30

(21)Application number : 10-019408

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1998

(72)Inventor : OGASAWARA TAKESHI
HIGASHIYAMA NOBUYUKI
YANO MUTSUMI
KIMOTO MAMORU
FUJITANI SHIN
NISHIO KOJI**(54) UNSINTERED NICKEL ELECTRODE FOR SEALED ALKALINE STORAGE BATTERY AND BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having a large discharging capacity at a high-rate discharge by mixing a first active material formed by covering nickel hydroxide with oxycobalt hydroxide and a second active material formed by covering oxynickel hydroxide with oxycobalt hydroxide at the weight ratio in a specific range for use.

SOLUTION: A first active material and a second active material are mixed at the weight ratio of 90:10-60:40, preferably 80:20-70:30 for use. The oxycobalt hydroxide covering the nickel hydroxide and/or oxynickel hydroxide of the first active material and/or the second active material is 1.0-10.0 wt.% against nickel hydroxide powder and oxynickel hydroxide powder at the ratio converted for the cobalt atom. At least one kind of element selected from Zn, Mg, Ca, Mn, Al, Cd, Y, Co, Bi, La, Yb, Er, Gd, Ce may be solved in the nickel hydroxide and oxynickel hydroxide of the first active material and/or the second active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3469766

[Date of registration] 05.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-219701

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

4/52

4/52

10/30

10/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-19408

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 小笠原 毅

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 東山 信幸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 耕二 (外1名)

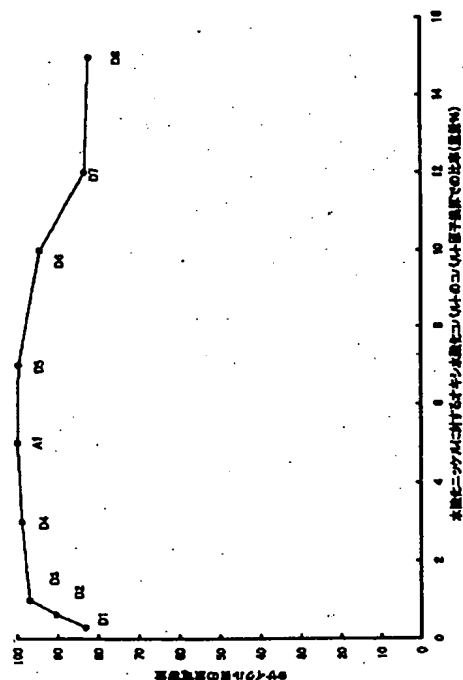
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極及び電池

(57) 【要約】

【課題】 非焼結式ニッケル極を用いた電池の高率放電時における電池容量の低下を抑制する。

【解決手段】 水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第1の活物質と、オキシ水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第2の活物質とを、90:10~60:40の重量比率で添加混合して非焼結式ニッケル極を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第1の活物質と、オキシ水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第2の活物質とからなる密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極であって、第1の活物質と第2の活物質とを90:10~60:40の重量比率で混合使用することを特徴とする密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項2】 水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第1の活物質と、オキシ水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第2の活物質とからなる密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極であって、第1の活物質と第2の活物質とを80:20~70:30の重量比率で混合使用することを特徴とする密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項3】 前記第1の活物質において、オキシ水酸化コバルトが水酸化ニッケルに対し、コバルトの原子換算で、1.0~10.0重量%の割合で添加されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項4】 前記第2の活物質において、オキシ水酸化コバルトがオキシ水酸化ニッケルに対し、コバルトの原子換算で、1.0~10.0重量%の割合で添加されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項5】 前記第1の活物質において、水酸化ニッケルが、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、カドミウム、イットリウム、コバルト、ビスマス、ランタン、イッテルビウム、エルビウム、ガドリウム及びセリウムからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載の密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項6】 前記第2の活物質において、オキシ水酸化ニッケルが、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、カドミウム、イットリウム、コバルト、ビスマス、ランタン、イッテルビウム、エルビウム、ガドリウム及びセリウムからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載の密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項7】 請求項1若しくは請求項2記載の非焼結式ニッケル極を用いた密閉型アルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】本発明は、密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極及びそのニッケル極を用いた電池に係わり、詳しくは放電リザーブを削減し、高容量でしかも高率放電特性の優れた密閉型アルカリ蓄電池用ニッケル極を提供することを目的とした、活物質の改

良に関する。

【0002】

【従来の技術及】従来、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池等の密閉型アルカリ蓄電池の正極として、ニッケル粉末を穿孔鋼板等に焼結させて得た焼結基板に活物質（水酸化ニッケル）を含浸させてなる焼結式ニッケル極がよく知られている。

【0003】焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするためには、多孔度の大きい焼結基板を用いる必要がある。しかし、焼結によるニッケル粒子間の結合は弱いので、焼結基板の多孔度を大きくするとニッケル粒子が焼結式基板から脱離し易くなる。従って、実用上は、焼結基板の多孔度を80%より大きくすることができない。それゆえ焼結ニッケル極には、活物質充填量が少ないという問題がある。また、一般に、ニッケル粉末の焼結体の孔径は10 μ m以下と小さいため、活物質の焼結基板への充填を、煩雑な含浸工程を数回繰り返す必要がある溶液含浸法により行わなければならないという問題もある。

【0004】このようなことから、最近、ペースト式ニッケル極に代表される非焼結式ニッケル極が提案されている。ペースト式ニッケル極は、活物質（水酸化ニッケル）と結着剤（メチルセルロース水溶液など）との混練物（ペースト）を多孔度の大きい基板に充填することにより作製される。ペースト式ニッケル極では、多孔度の大きい基板を用いることができるので（多孔度95%以上の基板を用いることができる）、活物質の充填量を多くすることができるとともに、活物質の基板への充填が容易である。

【0005】しかしながら、ペースト式ニッケル極において活物質の充填量を多くするべく多孔度の大きい基板を用いると、基板の集電性が悪くなり、活物質利用率が低下する。

【0006】そこで、ペースト式ニッケル極の活物質利用率を高めるべく、水酸化ニッケルに導電剤として水酸化コバルト $[Co(OH)_2]$ を添加することが提案されている（特開昭61-49374号公報参照）。コバルト2価の水酸化コバルトは初回の充電によりコバルト3価のオキシ水酸化コバルト $(\beta-CoOOH)$ に酸化され、これが導電性ネットワークを形成して、活物質利用率を向上させる。

【0007】ところで、ニッケル-水素蓄電池やニッケル-カドミウム蓄電池は、負極容量を正極容量に比べて大きくして、正極が満充電されても負極には未充電部分（以下、この未充電部分の理論容量を「充電リザーブ」と称する。）が存在するように設計されている。この充電リザーブは、充電末期及び過充電時に正極から発生する酸素ガス $(2OH^- \rightarrow 1/2 O_2 + H_2O + 2e^-)$ を負極で吸収させることにより（カドミウム極の場合： $Cd + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2$ ；水素極の場合： $2M$

$H + 1/2 O_2 \rightarrow 2M + H_2O$ ）、密閉型電池の内圧の上昇を抑制するために設けられるものもあるが、特に高率放電時の負極の活物質利用率の低下に因る放電容量の低下を抑制する働きも有している。

【0008】上記した従来のペースト式ニッケル極における、充電時の水酸化コバルトからオキシ水酸化コバルトへの酸化は不可逆である。即ち、充電時に生成したオキシ水酸化コバルトは放電時に還元されず、オキシ水酸化コバルトのままである。従って、水酸化コバルトからオキシ水酸化コバルトへの酸化に要した電気量は、潜在的な放電電気量（以下、「放電リザーブ」と称する。）として負極に蓄えられることになる。また、充放電反応も、完全な可逆反応ではない。即ち、充電により生成したオキシ水酸化ニッケルは、放電により完全に水酸化ニッケルに還元されない。従って、初回の充放電において正極活物質の酸化に要した充電電気量と還元に要した放電電気量の差に等しい電気量が、放電リザーブとして負極に蓄えられる。

【0009】電池に充填した活物質に占める放電リザーブの割合が大きい場合、実際に利用できる活物質の割合が小さくなるため、電池の容量が低下するという問題があった。そこで、放電リザーブを削減することが、電池の高容量化に対して有効であると考えられる。

【0010】しかし、放電リザーブには高率放電時の放電末期に負極電位の上昇による電池電圧低下を抑制する働きがあるので、負極容量に占める放電リザーブの割合は、少な過ぎても高率放電での放電容量は低下する。従って、高率放電での放電容量が大きいアルカリ蓄電池を与える非焼結式ニッケル極を得るためには、放電リザーブが適正となるように、正極の不可逆反応量を設計する必要がある。

【0011】放電リザーブを適正にするということは、初回の充放電における充電電気量と放電電気量の差を適正にすることに等しい。正極導電剤として、水酸化コバルトに代えて、特公平8-24041号公報で提案されているオキシ水酸化コバルトを使用すれば、オキシ水酸化コバルトは充放電により酸化も還元もされないから、正極導電剤に起因して生成する放電リザーブを零（0）にすることができる。

【0012】また、特公昭60-254564号公報で提案されている水酸化ニッケル粉末とオキシ水酸化ニッケル粉末及びコバルト粉末を含む活物質混合物を用いた場合、コバルトの酸化に要する電気量分の放電リザーブをオキシ水酸化ニッケルを添加することにより低減することができる。

【0013】しかしながら、負極の放電リザーブは、正極導電剤に起因して生成する放電リザーブと正極活物質に起因して生成する放電リザーブの合計量であるから、正極活物質に起因して生成する放電リザーブも減少させなければ、放電リザーブを適正にすることはできない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、高率放電での放電容量が大きい密閉型アルカリ蓄電池を作製することを可能とする、負極に適切な放電リザーブを生成せしめる非焼結式ニッケル極を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係る密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極は、水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第1の活物質と、オキシ水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第2の活物質とからなるアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極であって、第1の活物質と第2の活物質とを90：10～60：40の重量比率で混合使用することを特徴とする。

【0016】ここで、オキシ水酸化ニッケルから構成される第2の活物質の重量比率が10重量%未満の場合は、充放電反応における正極の不可逆反応量が多くなり、負極の放電リザーブが過多となる。その結果、電池に充填した活物質のうち、実際に利用できる活物質の割合が低下するため、容量の低下が生じる。一方、オキシ水酸化ニッケルから構成される第2の活物質の重量比率が40重量%を超える場合充放電反応における可逆反応が多くなり、放電リザーブが過少となる。その結果、放電末期及び高率放電時の負極電位の上昇を十分に抑制することができなくなり、高率放電時の電池の放電容量が低下する。よって、第1の活物質と第2の活物質を90：10～60：40の重量比率で混合使用する。

【0017】更に、第1の活物質と第2の活物質を80：20～70：30の重量比率で混合使用することによって、サイクル特性が一層向上することが可能となる。

【0018】また、正極活物質としての第1の活物質及び／若しくは第2の活物質の水酸化ニッケル及び／若しくはオキシ水酸化ニッケルに、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、カドミウム、イットリウム、コバルト、ビスマス、ランタン、イッテルビウム、エルビウム、ガドリニウム及びセリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を固溶させてもよい。これらの元素を固溶させることにより、正極活物質の膨化を抑制することができる。

【0019】ここで、第2の活物質に使用されるオキシ水酸化ニッケルは、例えば、水酸化ニッケルを準備し、過酸化水素水、次亜塩素酸塩水溶液に水酸化ナトリウム等のアルカリを添加した水溶液に、攪拌しながら所定時間（通常、3～60分間）浸漬することにより容易に作製できる。上記アルカリを添加する理由は、水溶液のpHを高めてオキシ水酸化ニッケルへの酸化を促進するためである。

【0020】第1の活物質及び／若しくは第2の活物質の水酸化ニッケル及び／若しくはオキシ水酸化ニッケル

を被覆したオキシ水酸化コバルトは、コバルトの原子換算での比率で水酸化ニッケル粉末およびオキシ水酸化ニッケル粉末に対して1.0~10.0重量%である。同被覆量が1.0重量%未満の場合は活物質利用率が低下するため、また同添加量が10.0重量%を超えた場合はニッケル水酸化物の充填量が減少するため、いずれの場合も放電容量が低下する。

【0021】活物質を被覆する上記オキシ水酸化コバルトは、例えば、水酸化コバルトを、酸化剤溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリを添加した水溶液に、攪拌しながら所定時間浸漬して酸化することにより容易に作製することができる。尚、水酸化コバルトの酸化には、過酸化水素、次亜塩素酸塩等の強酸化剤の外、ペルオキシ二硫酸カリウムなどの弱酸化剤も使用することができる。

【0022】水酸化ニッケルのオキシ水酸化ニッケルへの酸化、及び水酸化コバルトのオキシ水酸化コバルトへの酸化は、それぞれ別々に行ってもよく、また強酸化剤を使用して、一度に行ってもよい。

【0023】本発明を適用して好適な密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極としては、導電性芯体に、上記第1の活物質と第2の活物質とを含有するペーストを塗布し、乾燥してなるペースト式ニッケル極が挙げられる。このときの導電性芯体の具体例としては、ニッケル発泡体、フェルト状金属繊維多孔体及びパンチングメタルが挙げられる。この外、本発明は、チューブ状の金属導電体の中に活物質を充填するチューブ状ニッケル極、ポケット状の金属導電体の中に活物質を充填するポケット状ニッケル極、活物質を網目状の金属導電体とともに加圧成形するボタン型電池用ニッケル極などにも、適用して好適である。

【0024】本発明電極を正極として用いて好適な密閉型アルカリ蓄電池の具体例としては、ニッケル-水素蓄電池（負極：水素吸蔵合金電極）、ニッケル-カドミウム蓄電池（負極：カドミウム電極）及びニッケル-亜鉛蓄電池（負極：亜鉛電極）が挙げられる。

【0025】本発明電極では、正極活物質としての水酸化ニッケルとオキシ水酸化ニッケルを、それぞれ導電剤としてオキシ水酸化コバルトで被覆しているので、これを密閉型アルカリ蓄電池の正極として用いた場合に、第1の活物質と第2の活物質との混合比率によって、負極の放電リザーブを自由に制御でき、放電リザーブ量を適正なものとすることができる。このため、本発明電極を使用した密閉型アルカリ蓄電池は、高率放電での放電容量が大きい。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【実験1】この実験1では、本発明電極の優位性を調べるため、従来電極との比較を行った。

（実施例1）

＜第1の活物質の作製＞硫酸コバルト13.1gの水溶液1000mlに水酸化ニッケル100gを投下し、1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下して、液のpHを11に調整する。その後、1時間攪拌混合し、ろ別、水洗、真空乾燥して、表面を水酸化コバルトで被覆した水酸化ニッケル粒子粉末を作製した。尚、上記浸漬の間、液のpHをpHメータ（自動焦点付きガラス電極）にて監視し、液のpHが低下した時点で、適宜、上記水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを11に保持している。

【0027】上記水酸化コバルトを、オキシ水酸化コバルトへ変化させるには、次の手順で処理をする。まず、上記水酸化コバルトで表面を被覆した水酸化ニッケル粒子粉末100gを、30重量%水酸化ナトリウム1000mlと12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液50mlとの混合水溶液に、攪拌しながら10分間浸漬する。その後、ろ別、水洗し、乾燥して、オキシ水酸化コバルトで表面を被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子粉末（第1の活物質）を得た。

【0028】この第1の活物質において、オキシ水酸化コバルトは水酸化ニッケルに対し、コバルトの原子換算で、5重量%添加されている。尚、このオキシ水酸化コバルトの含有量は、次のように計算される。

【0029】オキシ水酸化コバルトの含有量（コバルトの原子換算による重量%） $=100 \times \left[\frac{(\text{硫酸コバルトの重量}) \times (\text{コバルト原子の原子量})}{(\text{硫酸コバルトの分子量})} \right] / (\text{水酸化ニッケルの重量})$

＜第2の活物質の作製＞上記第1の活物質の作製において、水酸化コバルトで被覆した水酸化ニッケルからなる粒子粉末100gを、30重量%水酸化ナトリウム1000ml及び12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1000mlとの混合水溶液に、攪拌しながら10分間浸漬した。その後、ろ別、水洗、乾燥して、表面をオキシ水酸化コバルトで被覆したオキシ水酸化ニッケル粒子粉末（第2の活物質）を作製した。上記浸漬処理の際、水酸化コバルト及び水酸化ニッケルは、それぞれオキシ水酸化コバルト及びオキシ水酸化ニッケルに酸化されている。

【0030】この第2の活物質において、オキシ水酸化コバルトはオキシ水酸化ニッケルに対し、コバルトの原子換算で、5重量%添加されている。尚、このオキシ水酸化コバルトの含有量は、次のように計算される。

【0031】オキシ水酸化コバルトの含有量（コバルトの原子換算による重量%） $=100 \times \left[\frac{(\text{硫酸コバルトの重量}) \times (\text{コバルト原子の原子量})}{(\text{硫酸コバルトの分子量})} \right] / (\text{オキシ水酸化ニッケルの重量})$

＜非焼結式ニッケル極の作製＞前記＜第1の活物質の作製＞で得た第1の活物質と、このようにして得られた第2の活物質とを、重量比80：20で混合した。

【0032】この混合粒子100重量部と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストを導電性基体であるニッケル発泡体（多孔度95%、平均孔径200 μ m）の細孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極を作製した。

＜密閉型アルカリ蓄電池の作製＞この非焼結式ニッケル極（正極）、ポリアミド不織布（セパレータ）、30重量%水酸化カリウム水溶液（電解液）、金属製の電池缶、金属製の電池蓋などを用いて、AAサイズの密閉型アルカリ蓄電池（理論容量：約1000mAh）A1を作製した。正極容量と負極容量の比を1：2とした。以下の実施例及び比較例においても、正極容量と負極容量の比はすべて1：2とした。

（実施例2）硫酸ニッケルと硫酸亜鉛を重量比で99.5：0.5で混合した水溶液に、硫酸アンモニウム塩を添加し、ニッケル及び亜鉛のアンミン錯イオンを形成した。この液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、亜鉛が0.5重量%固溶した水酸化ニッケルを作製した。この水酸化ニッケル100gを用い実施例1と同様の方法で第1の活物質を得た。第2の活物質は上記実施例1と同じものを用いた。第1の活物質が異なる以外は、実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極及び密閉型アルカリ蓄電池A2を得た。

（実施例3）12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液に1000mlに代えて、31重量%過酸化水素水1000mlを使用したこと以外は実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極及び密閉型アルカリ蓄電池A3を得た。

（比較例1）水酸化ニッケル100重量部と、水酸化コバルト7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調整した。このペーストをニッケル発泡体（多孔度95%、平均孔径200 μ m）の細孔内に充填、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極を作製した。この非焼結式ニッケル極は、特開昭61-49374号公報に開示の従来電極である。この非焼結式ニッケル極を正極として使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型アルカリ蓄電池Xを作製した。

（比較例2）水酸化ニッケル100gと一酸化コバルト6.3gとを、比重1.25の水酸化カリウム水溶液1000mlに投入し、ペルオキシ二硫酸カリウム（ $K_2S_2O_8$ ）を135gを投入して1時間混合し、ろ過・水洗後、乾燥して、水酸化ニッケルの粒子表面をオキシ水酸化コバルトで被覆してなる複合体粒子を作製した。この複合体粒子100重量部と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調整し、このペーストをニッケル発泡体（多孔度95%、平均孔径200 μ m）の細孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極を作製した。この非焼結式ニッケル極は、特公平8-24041号公報に開示の従来電極である。この非焼結式ニッ

ケル極を正極として使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型アルカリ蓄電池Yを作製した。

（比較例3）水酸化ニッケル100gを、30重量%水酸化ナトリウム1000mlと12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1000mlとの混合水溶液に、攪拌しながら10分間浸漬した後、ろ別、水洗し、乾燥してオキシ水酸化ニッケルを作製した。このようにして得られたオキシ水酸化ニッケルと水酸化ニッケルを10：90で混合した混合物に、コバルト金属を5重量部加えて活物質混合物を得た。この活物質混合物100重量部と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体（多孔度95%、平均孔径200 μ m）の細孔内に充填、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極を作製した。この非焼結式ニッケル極は、特開昭60-254564号公報に開示の従来電極である。この非焼結式ニッケル極を正極として使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型アルカリ蓄電池Zを作製した。

＜各電池特性の比較＞各電池について25℃にて0.1Cで16時間充電した後、25℃にて1Cで1.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電を9サイクル行い、各電池の9サイクル目の放電容量C1（mAh）を求めた。次いで、各電池を25℃にて0.1Cで16時間充電した後、25℃にて4Cで1.0Vまで放電して、各電池の10サイクル目の放電容量C2（mAh）を求めた。各電池について、放電容量C1に対する放電容量C2の比率P（%）を算出した。比率Pは、各電池の高率放電特性の良否を示す指標であり、この値が大きいほど、高率放電特性が良い。結果を表1に示す。表1中の各電池の9サイクル目の放電容量は、電池A1の9サイクル目の放電容量を100とした相対指数である。

【0033】

【表1】

電池	9サイクル目の 放電容量 (C1)	比率P(%)
A1	100	89
A2	104	91
A3	100	89
X	90	69
Y	92	70
Z	92	70

【0034】表1に示すように、電池A1～A3は、電池X、Y、Zに比べて、9サイクル目の放電容量が大きく、しかも比率Pが大きい。この結果から、本発明電極を使用することにより、従来電極を使用した場合に比べて、高率放電での放電容量が大きい密閉型アルカリ蓄電池が得られることが分かる。

【実験2】この実験2では、第1の活物質、第2の活物質に混合する添加元素の種類を代えて、電極特性、電池特性を比較した。

(実施例4：第1の活物質への添加元素を変化させた場合) 上記実験1の実施例2における硫酸亜鉛に代えて、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、カドミウム(Cd)、イットリウム(Y)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)、ランタン(La)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)、ガドリニウム(Gd)、セリウム(Ce)の硫酸塩を用いたこと以外は実施例2と同様にして、非焼結式ニッケル極及びアルカリ蓄電池B1～B13を得た。

(実施例5：第2の活物質への添加元素を変化させた場合) 硫酸ニッケルと硫酸亜鉛を重量比で99.5：0.5で混合した水溶液に、硫酸アンモニウム塩を添加し、ニッケル及び亜鉛のアンミン錯イオンを形成した。この液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、亜鉛が0.5重量%固溶した水酸化ニッケルを作製した。この水酸化ニッケル10gを用い、上記実施例1と同様の方法で、第1及び第2

の活物質を得た。活物質が異なる以外は、実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極及び密閉型アルカリ蓄電池B14を得た。

(実施例6) 上記実施例5において硫酸亜鉛に代えて、硫酸マグネシウムを用いたこと以外は上記実施例5と同様にして、非焼結式ニッケル極及びアルカリ蓄電池B15を得た。

(実施例7) 上記実施例5において、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛及び硫酸コバルトを重量比で99：0.5：0.5で混合して亜鉛及びコバルトが0.5重量%ずつ固溶した水酸化ニッケルを作製したこと以外は上記実施例5と同様にして非焼結式ニッケル極及び密閉型アルカリ蓄電池B16を得た。

【0035】これらの電池を準備し、前記実験1と同様にして、電池特性を比較した。この結果を、表2に示す。

【0036】

【表2】

電池	第1の活物質 への添加元素	第2の活物質 への添加元素	9サイクル目の 放電容量(C1)	比率P (%)
A1	—	—	100	89
A2	Zn	—	106	91
B1	Mg	—	105	91
B2	Ca	—	105	91
B3	Mn	—	106	91
B4	Al	—	105	91
B5	Cd	—	105	91
B6	Y	—	106	91
B7	Co	—	105	91
B8	Bi	—	106	91
B9	La	—	105	91
B10	Yb	—	105	91
B11	Er	—	105	91
B12	Gd	—	105	91
B13	Ce	—	105	91
B14	Zn	Zn	108	92
B15	Mg	Mg	108	92
B16	Zn+Co	Zn+Co	110	93

【0037】この結果より、第1の活物質及び第2の活物質共に添加元素がない電池A1よりも、第1の活物質に添加元素を加えた電池A1、B1～B13、更には、第1及び第2の活物質に添加元素を加えた電池B14、B15、及び第1及び第2の活物質に複数の添加元素を加えた電池B16は、優れた電池特性を有することが理解され

る。

【実験3】この実験3では、水酸化ニッケルとオキシ水酸化ニッケルの混合比率、即ち第1の活物質と第2の活物質との混合比率と、電池の高率放電特性の関係を調べた。

【0038】まず、オキシ水酸化コバルトで被覆した水

酸化ニッケル（第1の活物質）と、オキシ水酸化コバルトで被覆したオキシ水酸化ニッケル（第2の活物質）の混合比を、前記実施例1の重量比80：20に代えて、95：5、90：10、70：30、60：40、50：50（5種類）とした混合物を作製した。正極活物質としてこの5種類の混合物を使用したこと以外は、上記実施例1と同様にして、密閉型アルカリ蓄電池C1～C5を作製した。各電池について、先の実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の9サイクル目の放電容量C1に対する9

サイクル目の放電容量の比率Pを求めた。この結果を表3に示す。表3には電池A1の結果も示してあり、表3中のQは、電池A1の9サイクル目の放電容量C1に対する10サイクル目の放電容量の比率P（89%）を100とした相対指数である。Qの値が大きい電池ほど、高率放電特性が良い。

【0039】

【表3】

電池	第1の活物質 (重量%)	第2の活物質 (重量%)	Q
C1	95	5	85
C2	90	10	98
A1	80	20	100
C3	70	30	100
C4	60	40	99
C5	50	50	電池重量減

【0040】表3に示すように、電池A1、C2～C4は、電池C1に比べて、Qの値が大きい。電池C5は3サイクル目の充放電後、50mgの重量減少が生じたため試験を中断した。この結果から、高率放電特性が良い密閉型アルカリ蓄電池を与える非焼結式ニッケル極を得るためには、水酸化ニッケル（第1の活物質）とオキシ水酸化ニッケル（第2の活物質）とを、重量比率90：10～60：40で混合した活物質を使用するのが良い。

【0041】そして、この中でも特に第1の活物質と第2の活物質との混合比を、重量比率で80：20～70：30とした活物質を用いた電池A1、C3は放電容量が最大となっており、最適範囲といえる。

【実験4】この実験4では、第1の活物質において、水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率を変化させ、電池の放電容量との関係調べた。尚、第2の活物質におけるオキシ水酸化ニッケ

ルに対するオキシ水酸化コバルトの比率は、コバルト原子換算で5重量%に固定してある。また、第1の活物質と第2の活物質の重量比率は、80：20に固定してある。

【0042】オキシ水酸化コバルトを被覆した水酸化ニッケル（第1の活物質）を作製する際の硫酸コバルトの使用量を13.1g（コバルト原子換算で5重量%に相当）に代えて、0.78g、1.3g、2.7g、7.8g、18.3g、26.3g、31.5g及び39.4g（コバルト原子換算で、順に、0.3重量%、0.5重量%、1.0重量%、3.0重量%、7.0重量%、10.0重量%、12.0重量%及び15.0重量%）としたこと以外は実施例1と同様にして、順にアルカリ蓄電池D1～D8を作製した。詳細を、電池A1の結果と併せて、表4に示す。

【0043】

【表4】

電池	硫酸コバルト使用量 (g)	コバルト原子換算 (重量%)
D1	0.78	0.3
D2	1.3	0.5
D3	2.7	1.0
D4	7.8	3.0
A1	13.1	5.0
D5	18.3	7.0
D6	26.3	10.0
D7	31.5	12.0
D8	39.4	15.0

【0044】上記各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の9サイクル目の放電容量C1を求めた。この結果を図1に示す。

【0045】図1において、縦軸は9サイクル目の放電容量を、横軸は第1の活物質において水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率（重量％）を、それぞれ示す。尚、この縦軸は、電池A1の9サイクル目の放電容量を100とした相対指数で表している。

【0046】図1より、放電容量の大きい非焼結式ニッケル極を得るためには、第1の活物質において、水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率を、1.0～10.0重量％とする必要があることが分かる。

[実験5]この実験5では、第2の活物質において、オキシ水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率を変化させ、電池の放電容量との

関係を調べた。尚、第1の活物質における水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトの比率は、コバルト原子換算で5重量％に固定してある。また、第1の活物質と第2の活物質の重量比率は、80：20に固定してある。

【0047】オキシ水酸化コバルトで被覆したオキシ水酸化ニッケル（第2の活物質）を作製する際の硫酸コバルトの使用量を13.1g（コバルト原子換算で5重量％に相当）に代えて、0.78g、1.3g、2.7g、7.8g、18.3g、26.3g、31.5g及び39.4g（コバルト原子換算で、順に、0.3重量％、0.5重量％、1.0重量％、3.0重量％、7.0重量％、10.0重量％、12.0重量％及び15.0重量％）としたこと以外は実施例1と同様にして、順にアルカリ蓄電池E1～E8を作製した。詳細を、電池A1の結果と併せて、表5に示す。

【0048】

【表5】

電池	硫酸コバルト使用量 (g)	コバルト原子換算 (重量％)
E1	0.78	0.3
E2	1.3	0.5
E3	2.7	1.0
E4	7.8	3.0
A1	13.1	5.0
E5	18.3	7.0
E6	26.3	10.0
E7	31.5	12.0
E8	39.4	15.0

【0049】上記各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の9サイクル目の放電容量C1を求めた。この結果を図2に示す。

【0050】図2において、縦軸は9サイクル目の放電容量を、横軸は第2の活物質においてオキシ水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率（重量％）を、それぞれ示す。尚、図2の縦軸は、電池A1の9サイクル目の放電容量を100とした相対指数で表している。

【0051】図2より、放電容量の大きい非焼結式ニッケル極を得るためには、第2の活物質において、オキシ水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率を、1.0～10.0重量％とするのが望

ましい。

【0052】

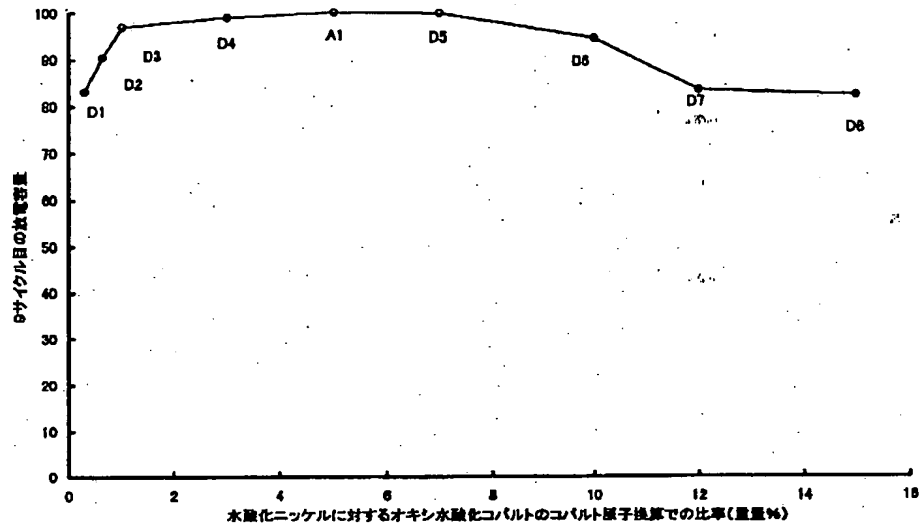
【発明の効果】本発明により、高率放電での放電容量が大きい密閉型アルカリ蓄電池を与える非焼結式ニッケル極が提供される。

【図面の簡単な説明】

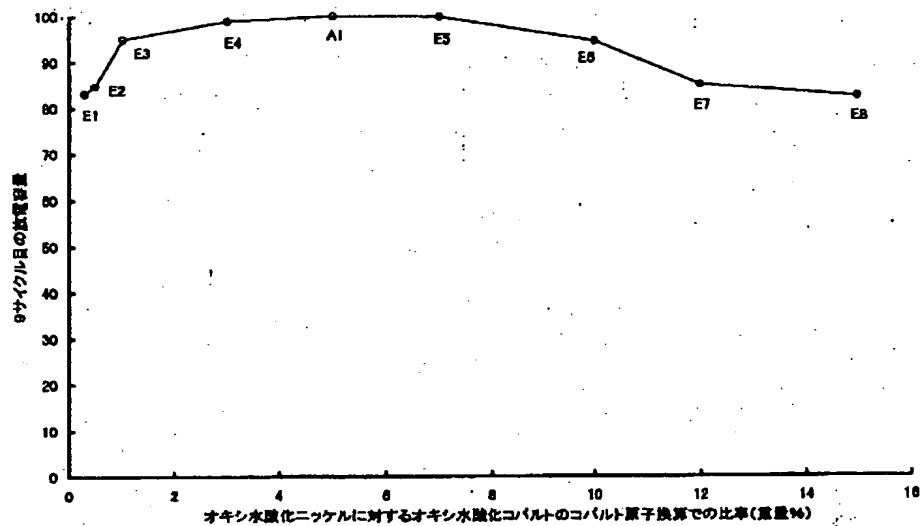
【図1】第1の活物質における、水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率と、電池の放電容量の関係を示すグラフである。

【図2】第2の活物質における、オキシ水酸化ニッケルに対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率と、電池の放電容量の関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 木本 衛
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内